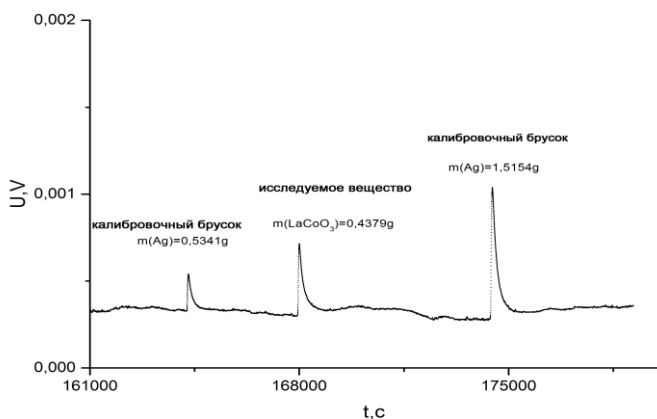


Калориметрический эксперимент проводился следующим образом. В начале опыта записывали фоновую линию прибора. Затем в калориметр поместили калибровочный образец (навеска серебра). После того, как в реакционном тигле установилось термическое равновесие, в калориметр поместили исследуемое вещество. Последним, после очередного установления равновесия, снимали еще один калибровочный образец, по массе отличающийся в несколько раз от первого. Типичный вид графика, получаемого в ходе калориметрического эксперимента, представлен на рисунке ниже. Тепловой эффект нагрева вещества от комнатной температуры до температуры реакционного тигля пропорционален площади соответствующего этому веществу пика.



График, получаемый в ходе калориметрического эксперимента

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

### $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$

*Зубаткина Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Sm-Sr-Fe-O}$ , а также изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в данной системе.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глиноцерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов

контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.5$ ),  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4\pm\delta}$  ( $y=0.8$ ) и  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z=1.2$ ) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100 °C) на воздухе. Измерения относительного увеличения размера образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0\leq x\leq 0.5$ ) с ростом температуры проводили в температурном интервале 25–1100 °C при  $p(\text{O}_2)=0.21$  атм.

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе Sm-Sr-Fe-O при 1100 °C на воздухе образуются три типа твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4\pm\delta}$  и  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

Кристаллическая структура незамещенного феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  удовлетворительно описывается в тетрагональной ячейке (пр.гр.  $I4/mmm$ ), а твердых растворов на его основе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1\leq x\leq 0.50$ ) - в кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.85\leq x\leq 1.0$ ), подобно недопированному  $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ , были обработаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр.  $Pbnm$ ). Сложные оксиды  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4\pm\delta}$  ( $0.7\leq y\leq 0.8$ ) имеют структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , кристаллизуются в тетрагональной ячейке пространственной группы  $I4/mmm$ . Ферриты  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0\leq z\leq 0.30$ ) имеют тетрагональную ячейку (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Показано, что величина кислородной нестехиометрии  $\delta$  уменьшается с увеличением содержания самария в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Соединение  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_4$  является строго стехиометричным по кислороду во всем исследованном интервале температур. Величина кислородной нестехиометрии  $\delta$  для образца состава  $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  составляет 0.04.

Показано, что с увеличением концентрации допанта в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  значение КТР незначительно уменьшается.

Показано, что твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.5$ ) и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4\pm\delta}$  ( $y=0.8$ ) нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , то использование электродов из данных материалов возможно при температурах, не превышающих 1100 °C.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, предложен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Sm-Sr-Fe-O при 1100 °С на воздухе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 а*

## ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В ОКСИДЕ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

*Ходимчук А.В.<sup>(1,2)</sup>, Поротникова Н.М.<sup>(2)</sup>, Еремин В.А.<sup>(2)</sup>,*

*Тропин Е.С.<sup>(2)</sup>, Ананьев М.В.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сложнооксидные соединения на основе никелитов лантана являются перспективными материалами в качестве катодов твердооксидных топливных элементов. Целью настоящей работы является изучение кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом оксида состава  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

В данной работе образец оксида  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  синтезирован по двухстадийной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$  (LaO-Д) и NiO (х.ч.). Окончательный обжиг проводили при температуре  $T=1230$  °С в течение 5 часов. Рентгенофазовый анализ показал, что образец никелита лантана является однофазным и имеет орторомбическую кристаллическую решетку с пространственной группой  $Cmca$  и параметрами ячейки  $a=5.465$  Å,  $b=5.472$  Å,  $c=12.668$  Å.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом оксида  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  исследовали методом изотопного обмена с анализом газовой фазы в интервале температур 600–800 °С при давлении кислорода 2–20 Торр. По модели экспоненциальной кинетики рассчитаны значения скорости межфазного обмена кислорода ( $H$ , ат·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) при различных температурах и давлении кислорода (см. рисунок).